

METAL COMPLEXES**Patent number:** DE10345572**Publication date:** 2005-05-19**Inventor:** FORTTE ROCCO (DE); STOESEL PHILIPP (DE);
GERHARD ANJA (DE); VESTWEBER HORST (DE)**Applicant:** COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS (DE)**Classification:****- international:** C07F7/02; C07F9/10; C07F9/6568; C07F9/6578;
C07F9/6596; C07F9/70; C07F9/94; C07F15/00;
C07F19/00; C09K11/06; C07F7/00; C07F9/00;
C07F15/00; C07F19/00; C09K11/06; (IPC1-7):
C07F19/00; C07F7/02; C07F9/10; C07F9/6568;
C07F9/6578; C07F9/6596; C07F9/70; C07F9/94;
C07F15/00**- european:****Application number:** DE20031045572 20030929**Priority number(s):** DE20031045572 20030929**Also published as:**

WO2005033244 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for DE10345572

Abstract of corresponding document: **WO2005033244**

The invention relates to novel metal complexes which can be used in form of functional materials for different applications for the electronic industry in the broad sense of the word. The inventive compounds are disclosed in formulas (1) and (4).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 45 572 A1 2005.05.19**

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 45 572.8**
(22) Anmeldetag: **29.09.2003**
(43) Offenlegungstag: **19.05.2005**

(51) Int Cl.7: **C07F 19/00**
C07F 15/00, C07F 7/02, C07F 9/70,
C07F 9/10, C07F 9/94, C07F 9/6568,
C07F 9/6578, C07F 9/6596

(71) Anmelder:
Covion Organic Semiconductors GmbH, 65929
Frankfurt, DE

(74) Vertreter:
Luderschmidt, Schüler & Partner, Patentanwälte,
65929 Frankfurt

(72) Erfinder:
Fortte, Rocco, Dr., 65933 Frankfurt, DE; Stössel,
Philipp, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Gerhard, Anja,
Dr., 97209 Veitshöchheim, DE; Vestweber, Horst,
Dr., 34630 Gilserberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Metallkomplexe**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige Metallkomplexe. Derartige Verbindungen sind als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, einsetzbar.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind die Verbindungen 1 und 2.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt die Verwendung neuer Materialien und Materialmischungen in organischen elektronischen Bauteilen wie Elektrolumineszenzelementen und deren Verwendung in darauf basierenden Displays.

[0002] In einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet.

[0003] So finden schon seit etlichen Jahren lichtensitive organische Materialien (z. B. Phthalocyanine) sowie organische Ladungstransportmaterialien (i. d. R. Lochtransporter auf Triarylaminbasis) Verwendung in Kopiergeräten.

[0004] Der Einsatz spezieller halbleitender organischer Verbindungen, die zum Teil auch zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, steht gerade am Anfang der Markteinführung, zum Beispiel in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Deren Einzelbauteile, die Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs), besitzen ein sehr breites Anwendungsspektrum als:

1. weiße oder farbige Hinterleuchtungen für monochrome oder mehrfarbige Anzeigeelemente (wie z. B. Taschenrechner, Mobiltelefone und andere tragbare Anwendungen),
2. großflächige Anzeigen (wie z. B. Verkehrsschilder, Plakate und andere Anwendungen),
3. Beleuchtungselemente in allen Farben und Formen,
4. monochrome oder vollfarbige Passiv-Matrix-Displays für tragbare Anwendungen (wie z. B. Mobiltelefone, PDAs, Camcorder und andere Anwendungen),
5. vollfarbige großflächige hochauflösende Aktiv-Matrix-Displays für verschiedenste Anwendungen (wie z. B. Mobiltelefone, PDAs, Laptops, Fernseher und andere Anwendungen).

[0005] Bei diesen Anwendungen ist die Entwicklung teilweise bereits sehr weit fortgeschritten. So ist für einfache OLEDs enthaltende Vorrichtungen die Markteinführung bereits erfolgt, wie die im Markt erhältlichen Auto-Radios der Firma Pioneer oder eine Digitalkamera der Firma Kodak mit "Organischem Display" belegen, dennoch besteht immer noch großer Bedarf an technischen Verbesserungen.

Stand der Technik

[0006] Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6].

[0007] Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen eine bis zu vierfache Quanten-, Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplettemission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

[0008] Der allgemeine Aufbau von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben.

[0009] Üblicherweise besteht eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus mehreren Schichten, die mittels Vakuummethoden oder unterschiedlicher Druckmethoden aufeinander aufgebracht werden. Diese Schichten sind im einzelnen:

1. Eine Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststofffolien).
2. Eine transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO).
3. Eine Lochinjektions-Schicht (Hole Injection Layer = HIL): z. B. auf der Basis von Kupfer-phthalocyanin (CuPc), leitfähigen Polymeren, wie Polyanilin (PANI) oder Polythiophen-Derivaten (wie PEDOT).
4. Eine oder mehrere Lochtransport-Schichten (Hole Transport Layer = HTL): üblicherweise auf der Basis von Triarylamin-Derivaten z. B. 4,4',4"-Tris(N-1-naphthyl)N-phenyl-amino-triphenylamin (NaphDATA) als erste Schicht und N,N'-Di(naphthalin-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin (NPB) als zweite Lochtransportschicht.
5. Eine oder mehrere Emissions-Schichten (Emission Layer = EML): diese Schicht (bzw. Schichten) kann

teilweise mit den Schichten 4 bis 8 zusammenfallen, besteht aber üblicherweise aus Phosphoreszenzfarbstoffen, z. B. Tris-(2-phenylpyridyl)-iridium ($\text{Ir}(\text{PPy})_3$) oder Tris-(2-benzothiophenyl-pyridyl)-iridium ($\text{Ir}(\text{BTP})_3$), dotierten Matrixmaterialien, wie 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl (CBP). Die Emissions-Schicht kann aber auch aus Polymeren, Mischungen von Polymeren, Mischungen von Polymeren und niedermolekularen Verbindungen oder Mischungen verschiedener niedermolekularer Verbindungen bestehen.

6. Eine Loch-Blockier-Schicht (Hole-Blocking-Layer = HBL): diese Schicht kann teilweise mit den Schichten 7 und 8 zusammenfallen. Sie besteht üblicherweise aus BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin = Bathocuproin) oder Bis-(2-methyl-8-chinolinolato)-4-(phenyl-phenolato)-aluminium-(III) (BAIq).

7. Eine Elektronentransport-Schicht (Electron Transport Layer = ETL): üblicherweise auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxy-chinoxalinat (AlQ_3).

8. Eine Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL): diese Schicht kann teilweise mit Schicht 4, 5, 6 und 7 zusammenfallen bzw. es wird ein kleiner Teil der Kathode speziell behandelt bzw. speziell abgeschieden.

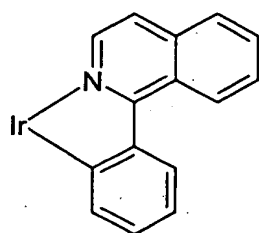
9. Eine weitere Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL): eine dünne Schicht bestehend aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, wie z. B. LiF , Li_2O , BaF_2 , MgO , NaF .

10. Eine Kathode: hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metallegierungen mit niedriger Austrittsarbeit verwendet, so z. B. Ca , Ba , Cs , Mg , Al , In , Mg/Ag .

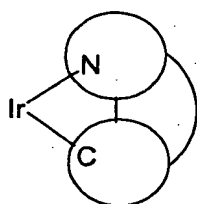
[0010] Diese ganze Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich auch hermetisch versiegelt, da sich die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt. Das gleiche gilt auch für sogenannte invertierte Strukturen, bei denen das Licht aus der Kathode ausgekoppelt wird. Bei diesen invertierten OLEDs besteht die Anode z. B. aus Al/Ni/NiOx oder Al/Pt/PtOx oder anderen Metall/Metalloxid-Kombinationen, die ein HOMO (Highest Molecular Occupied Orbital) mit einer Energie von größer 5 eV besitzen. Die Kathode besteht dabei aus den gleichen Materialien, die in Punkt 9 und 10 beschrieben sind, mit dem Unterschied, daß das Metall wie z. B. Ca , Ba , Mg , Al , In usw. sehr dünn und damit transparent ist. Die Schichtdicke liegt unter 50 nm, besser unter 30 nm, noch besser unter 10 nm. Auf diese transparente Kathode kann noch ein weiteres transparentes Material aufgebracht werden, z. B. ITO (Indium-Zinn-Oxid), IZO (Indium-Zink-Oxid) usw..

[0011] Allerdings gibt es bei OLEDs, die sich der Tripletemission bedienen, immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen. Dies gilt insbesondere auch für Tripletemitter.

[0012] In der Literatur wurden in jüngster Zeit Emittier auf der Basis von Metallkomplexen beschrieben (s. z. B. US 2003/0068526, WO 2003/000661, EP 1 211 257), die an Iridium koordinierte 1-Phenylisochinolin-Liganden als Teilstrukturen gemäß Formel A und B enthalten. Dabei unterscheiden sich die gezeigten Teilstrukturen durch die Abwesenheit (Formel A) bzw. Anwesenheit (Formel B) einer Brücke zwischen dem Phenyl- und dem Isochinolin-Ring. Die Brücke enthält dabei 2 – 20 Alkylbrückenkohlenstoffatome, die gegebenenfalls durch Heteroatome ersetzt sein können.



Formel A



Formel B

) = Brücke enthaltend
2 - 20 Alkyl-C-Atome

[0013] Verbindungen diesen Typs weisen in der Praxis einige Schwachpunkte auf, welche einen Einsatz dieser Verbindungen in der Technik als unwahrscheinlich erscheinen lassen.

1. Sie besitzen häufig nur eine geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, was eine effiziente Reinigung durch Umkristallisation oder Chromatographie stark erschwert oder gar verhindert. Dies gilt insbesondere für die Reinigung größerer Mengen, wie sie in der Displayfertigung benötigt werden.
2. Sie sind – vor allem in Lösung – sehr oxidationsempfindlich. Gegebenenfalls muß die Reinigung, die Lagerung, der Transport und die Verarbeitung dieser Verbindungen unter Inertgas erfolgen.
3. Ein weiterer entscheidender Mangel ist die geringe thermische Stabilität der oben beschriebenen Verbindungen. So kann zum Beispiel der homoleptische Komplex fac-Tris(1-phenyl-isochinolin- C^2, N)iridium(III) – in der einschlägigen Literatur allgemein $\text{Ir}(\text{piq})_3$ genannt – nicht unzersetzt sublimiert werden. Selbst unter typischen Hochvakuumbedingungen ($p < 10^{-7}$ mbar) beobachtet man eine erhebliche Zersetzung dieser

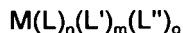
Verbindung, wobei neben einer iridiumhaltigen Asche, die ca. 30 Gewichtsprozent der eingesetzten Menge an fac-Tris(1-phenyl-isoquinolin-C²,N)iridium(III) ausmacht, die Freisetzung von 1-Phenylisoquinolin, neben anderen niedermolekularen Verbindungen, nachgewiesen werden kann. Diese thermische Zersetzung führt zu einer wenig reproduzierbaren Device-Charakteristik, wobei der Parameter Lebensdauer besonders negativ betroffen wird.

Aufgabenstellung

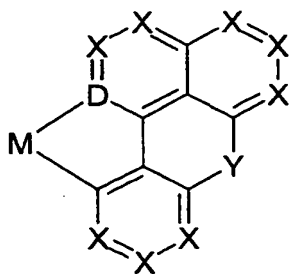
[0014] Überraschend wurde nun gefunden, daß die Verbindungen 1, die eine Verknüpfung des Phenylringes mit dem Isochinolinring über eine einatomige Brücke aufweisen, ausgezeichnete Eigenschaften als Triplettmitter in OLED's besitzen.

1. Die beschriebenen Verbindungen 1 zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus, was ihre Reinigung durch gängige Verfahren wie Umkristallisation oder Chromatographie erheblich erleichtert. Damit sind die Verbindungen der Formel 1 auch aus Lösung durch Beschichtungs- oder Drucktechniken verarbeitbar. Auch bei der üblichen Verarbeitung durch Verdampfen ist diese Eigenschaft von Vorteil, da so das Reinigen der Anlagen bzw. der eingesetzten Schattenmasken erheblich erleichtert wird.
2. Die beschriebenen Verbindungen 1 zeichnen sich durch eine verbesserte Oxidationsstabilität aus, was sich zum einen positiv auf die Reinigung und zum anderen generell auf die Handhabung dieser Verbindungen auswirkt. Zusätzlich kann dies bei Verwendung in entsprechenden erfindungsgemäßen Vorrichtungen zu einer deutlichen Erhöhung der operativen Lebensdauer führen.
3. Die beschriebenen Verbindungen 1 zeichnen sich auch durch eine hohe Temperaturstabilität aus, so daß sie in der Regel im Hochvakuum verdampft werden können. Diese Eigenschaft ist eine Grundvoraussetzung zur reproduzierbaren Darstellung von OLE-Devices und wirkt sich insbesondere positiv auf die operative Lebensdauer aus.
4. Die beschriebenen Verbindungen 1 sind gut reproduzierbar in verlässlicher hoher Reinheit herstellbar und weisen keine Chargenschwankung auf. Ein industrieller Prozeß zur Herstellung der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtungen ist daher wesentlich effizienter.

[0015] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen 1 der Formel

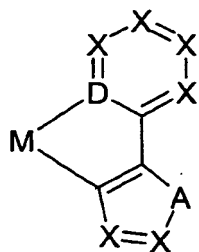


enthaltend mindestens eine Teilstruktur $M(L)_n$ der Formel 1, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten,



Formel 1

und gegebenenfalls enthaltend eine Teilstruktur $M(L')_m$ der Formel 2, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten,



Formel 2

und wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Au;

D ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, P;

X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, N, P;

A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten -CR=CR-, -N=CR-, -P=CR-, -N=N-, -P=N-, NR, PR, O, S, Se;

Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten BR¹, CR₂, C=O, C=NR¹, SiR¹₂, NR¹, PR¹, AsR¹, SbR¹, BiR¹,

P(Z)R¹, As(Z)R¹, Bi(Z)R¹, Z, SO, SeO, TeO, SO₂, SeO₂, TeO₂;

Z O, S, Se;

L" ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einem monoanionischen, zweizähnigen Liganden;

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, OH, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -HC=CH-, -C≡C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, -O-, -S-, -NR¹-, -(C=O)-, -(C=NR¹)-, -P=O(R¹)- oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 1 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

n ist 1, 2 oder 3;

m ist 0, 1 oder 2;

o ist 0, 1 oder 2;

n + m + o ist 2 oder 3.

[0016] Erfindungsgemäße monoanionische, zweizählige Liganden sind 1,3-Diketonate abgeleitet von 1,3-Diketonen wie z. B. Acetylaceton, Benzoylaceton, 1,5-Diphenylacetylaceton, Bis(1,1,1-tri-fluoracetyl)methan, 3-Ketonate abgeleitet von 3-Ketoestern wie z. B. Acetessigsäureethylester, Carboxylate abgeleitet von Amino-carbonsäuren wie z. B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, N,N-Dimethylglycin, Alanin, N,N-Dimethylalanin, Salicyliminate abgeleitet von Salicyliminen wie z. B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Borate Stickstoff-haltiger Heterocyclen wie Tetrakis(1-imidazolyl)borat und Tetrakis(1-pyrazolyl)borat.

[0017] Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen 1, bei denen für das Symbol M = Rh, Ir, Pd, Pt gilt.

[0018] Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen 1, bei denen für das Symbol M = Ir oder Pt gilt.

[0019] Bevorzugt sind ebenfalls die erfindungsgemäßen Verbindungen 1, bei denen für das Symbol n = 2 oder 3 gilt.

[0020] Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen 1, bei denen für das Symbol D = N gilt.

[0021] Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen 1, bei denen für das Symbol X = CR gilt.

[0022] Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen 1, bei denen für das Symbol X = CH gilt.

[0023] Ebenfalls bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen 1, bei denen für das Symbol R gilt:

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches, Ringsystem aufspannen können.

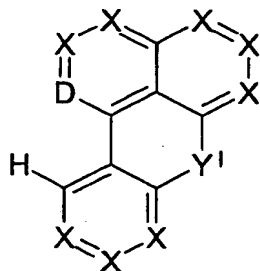
[0024] Auch wenn dies aus dem oben gesagten bereits hervorgeht, sei an dieser Stelle nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daß für den Fall, daß Y = CR₂ ist, die Substituenten R ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- bzw. polycyclisches Ringsystem aufspannen können. In diesem Fall wird das verbrückende C-Atom zum Spiro-C-Atom, das zwei Ringsysteme orthogonal miteinander verknüpft.

[0025] Dem oben gesagten entsprechend, sind ebenfalls bevorzugt Verbindungen 1, enthaltend mindestens eine Teilstruktur $M(L)_n$ der Formel 1, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, dadurch gekennzeichnet, daß Y ein Spiro-C-Atom ist.

[0026] Aus den Strukturen für die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen 1 geht ebenso hervor, daß die Teilstruktur $M(L)_n$ der Formel 1 planar gebaut ist, wobei die verbrückende Gruppe Y diese Planarität zwangsläufig, durch die starre Verknüpfung des Aryl- mit dem Isochinolinring, erzeugt. Diese Eigenschaft der erfindungsgemäßen Verbindungen 1 steht im Kontrast zur Nichtplanarität der bisher in der Literatur beschriebenen Systeme gemäß Formel A und B. Hier verhindern entweder, wie bei den Verbindungen nach Formel A, die Wasserstoffatome an den Positionen 6 am Phenylring und 8 am Isochinolinring oder, wie bei den Verbindungen gemäß Formel B, die Brücke, enthaltend 2 – 20 Alkylbrückenkohlenstoffatome, die Einebnung der verknüpften Arylteilringsysteme. Dieser fundamentale strukturelle Unterschied der oben genannten Substanzklassen hat weitreichende Folgen für die Quanteneffizienz der Lumineszenz. Entsprechend einem in der optischen Spektroskopie von anellierten und kondensierten heteroaromatischen Systemen generell zu beobachtenden Trend folgend (s. N. Turro, Univerity Science Books, 55D Gate Five Road, Sausalito, CA 94965, ISBN 0-935702-71-7), besitzen auch hier die steiferen, planaren Systeme-Verbindungen die größeren Lumineszenzquantenausbeuten im Vergleich zu den flexibleren, nicht planaren Systemen gemäß Formel A und B.

[0027] Größere Lumineszenzquantenausbeuten führen, wie zu erwarten, in der OLED zu deutlich verbesserten Effizienzen der erfindungsgemäßen Verbindungen 1.

[0028] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen 2



Verbindungen 2

und wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

D ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, P;

X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, N, P;

Y' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten BR^1 , CR_2 , $C=NR^1$, SiR^1_2 , PR^1 , AsR^1 , SbR^1 , BiR^1 , $P(Z)R^1$, $As(Z)R^1$, $Bi(Z)R^1$, Se, SO, SeO, TeO, SO_2 , SeO_2 , TeO_2 ;

Z O, S, Se;

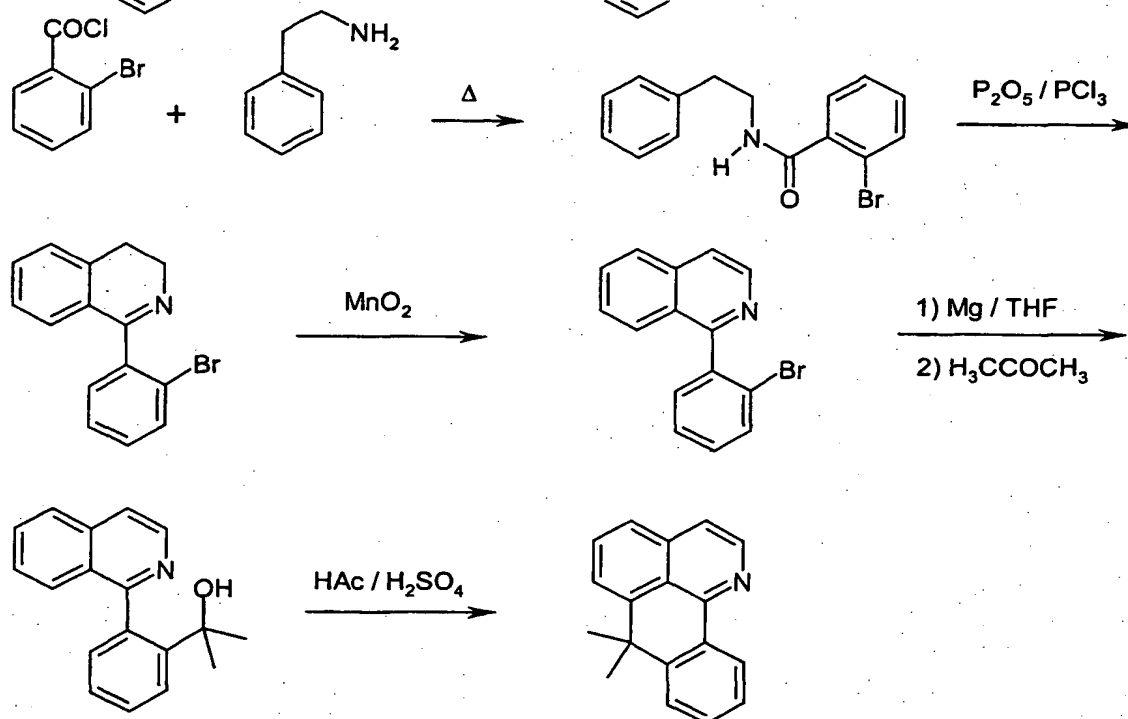
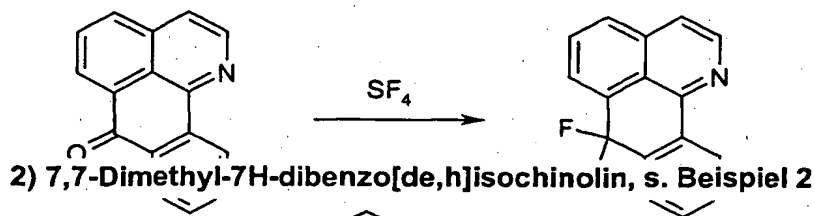
R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, OH, NO_2 , CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-HC=CH-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, $-(C=O)-$, $-(C=NR^1)-$, $-P=O(R^1)-$ oder $-CONR^1-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 1 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen.

Ausführungsbeispiel

[0029] Die erfindungsgemäßen Verbindungen 2 können nach gängigen organisch chemischen Verfahren dargestellt werden, was im folgenden an einigen exemplarischen Beispielen beschrieben sei.

1) 7,7-Difluor-7H-dibenzo[de,h]chinolin, s. Beispiel 1

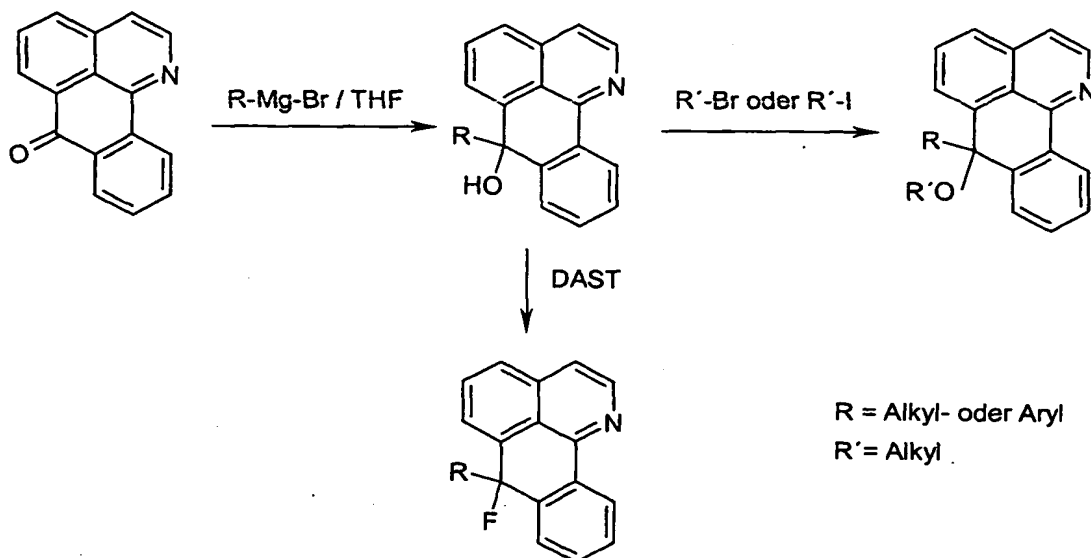


[0030] Die direkte Fluorierung von Azabenzanthron und analogen 7H-Dibenzo[de,h]chinolin-7-onen mit Schwefeltetrafluorid, gegebenenfalls in Anwesenheit einer Lewisäure, führt glatt und in guten Ausbeuten zu den 7,7-Difluoranaloga.

[0031] Auf dem oben gezeigten Weg sind symmetrisch 7,7-substituierte 7H-Dibenzo[de,h]chinoline in guten Ausbeuten zugänglich.

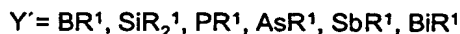
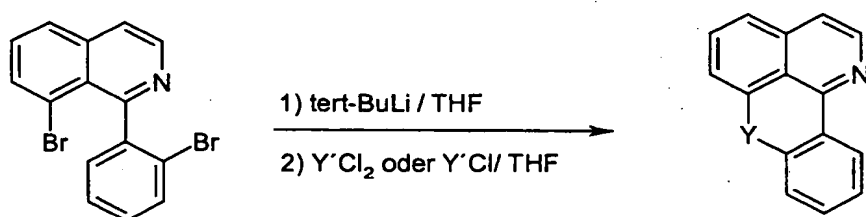
[0032] Analog können durch Ersatz von Aceton in Schritt 4 durch andere Ketone leicht weitere Beispiele für die Verbindungen 2 erhalten werden. So führt die Verwendung des Ketons Pentan-3-on zum Ligandensystem wie in Beispiel 3 gezeigt, die von Benzophenon zum Ligandensystem wie in Beispiel 7 gezeigt. Die Verwendung von cyclischen Ketonen wie z. B. von Cyclopentanon oder Fluorenon führt zu den Ligandensystemen wie in den Beispielen 6 und 8 gezeigt, also zu Ligandensystemen mit Spiro-C-Atom. Setzt man anstatt des 2-Brombenzoesäurechlorids andere funktionalisierte 2-Brombenzoesäurechloride ein, so können am Phenylring funktionalisierte 7,7-Dialkyl-7H-dibenzo[de,h]-isochinoline erhalten werden. So führt die Verwendung von 2-Bromnicotinsäurechlorid, 2-Bromisonicotinsäurechlorid, 2-Brom-4-fluorbenzoesäurechlorid, 2-Brom-3,4-dimethylbenzoesäurechlorid, 2-Brom-3-methyl-4-fluorbenzoesäurechlorid, 2-Brom-3-cyano-4-fluorbenzoesäurechlorid zu Ligandensystemen wie sie in Beispiel 13, 14, 16, 17, 18, 19 dargestellt sind.

3) 7-Alkyl-/7-Aryl-7-alkoxy-7H-dibenzo[de,h]chinoline 7-Alkyl-/7-Aryl-7-fluor-7H-dibenzo[de,h]chinoline



[0033] Die in 7-Position unsymmetrisch mit Alky-, Aryl- Alkoxy- und Fluor substituierten Verbindungen 2 können – wie oben gezeigt – durch konsequente C-Alkylierung oder C-Arylierung der Carbonylfunktion des Aza-benzanthrons mit Hilfe von Grignard- oder Organolithiumreagenzien und anschließende Alkylierung oder Fluorierung (DAST = Diethylaminoschwefeltrifluorid) der Hydroxylgruppe erhalten werden. Diese Reaktionssequenz führt unter anderem zu Ligandensystemen wie sie in Beispiel 9, 10, 11 und 12 gezeigt sind.

d) 7,7'-Y'-7H-dibenzo[de,h]chinoline



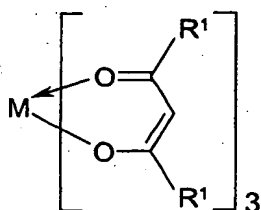
[0034] Setzt man in Synthesesequenz 2) anstelle von 2-Phenylethylamin das 2-(3-Bromphenyl)ethylamin ein, so erhält man völlig analog zu 2) das 1-(2-Bromphenyl)-8-bromisochinolin, welches nach zweifacher Lithiierung und anschließender Umsetzung mit den Elektrophilen $\text{Y}'\text{Cl}_2$ und $\text{Y}'\text{Cl}$ zu Ligandensystemen wie in Beispiel 25, 26, 30 und 32 gezeigt führt. Gegebenenfalls können diese, wie in den Fällen von Beispiel 30 und 32 durch Oxidation mit Luft oder Wasserstoffperoxid zu Ligandensystemen wie in den Beispielen 31 und 33 gezeigt, weiter funktionalisiert werden.

[0035] Die erfindungsgemäßen Metallkomplex-Verbindungen sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren darstellbar, es hat sich jedoch das im folgenden beschriebenen Verfahren als besonders gut geeignet herausgestellt.

[0036] Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Metallkomplex-Verbindungen durch Umsetzung der Verbindungen mit Metallalkoholaten der Formel (3), mit Metallketonaten der Formel (4) und ein- oder mehrkernigen Metallhalogeniden der Formel (5), (6) und (7),



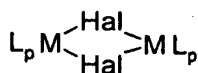
Formel (3)



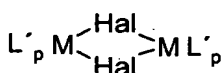
Formel (4)



Formel (5)



Formel (6)



Formel (7)

wobei die Symbole M und R¹ die unter Verbindung 1, sowie Formel 1 und 2, angegebenen Bedeutung haben, p = 1 oder 2 und Hal = F, Cl, Br, I ist.

[0037] Gegebenenfalls können auch Iridiumverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Ketoketonatreste tragen, verwendet werden. Entsprechende Iridiumverbindungen, die besonders geeignet sind, wurden in DE 10314102.2 offenbart.

[0038] Erfindungsgemäße Reaktionsmedien sind hochsiedende dipolar-protische Lösungsmittel wie Ethylenglykol oder Propylenglykol, bzw. auch höhere Dirole oder Polyalkohole, wie z.B. Glycerin, bzw. auch Polyetheralkohole wie Polyethylenglykole, beispielsweise PEG600 und PEG1000, sowie deren veretherte Analoga wie z.B. Triethylenglykoldimethylether oder Poly-(ethylenglykol)-dimethylether, sowie NMP.

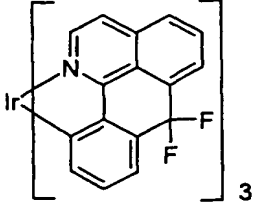
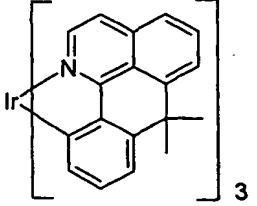
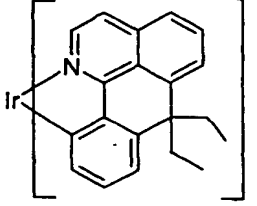
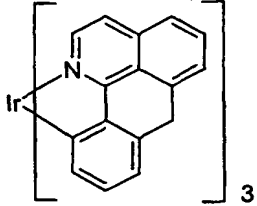
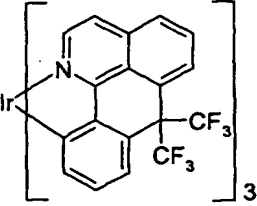
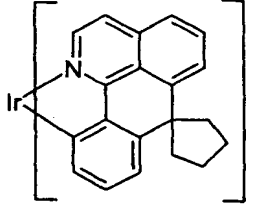
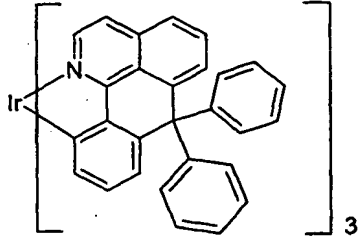
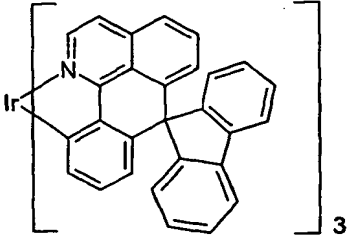
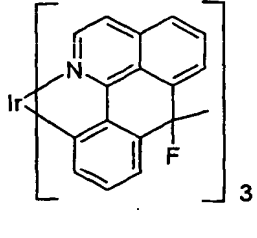
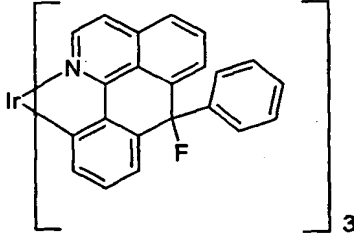
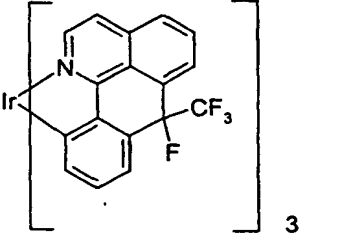
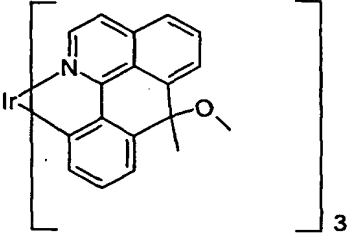
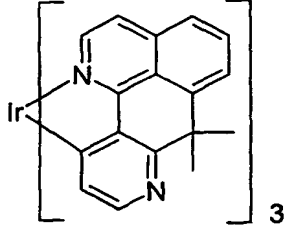
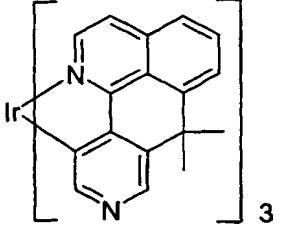
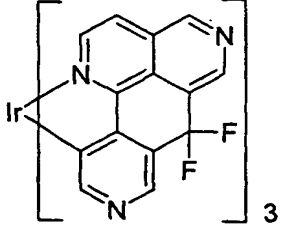
[0039] Erfindungsgemäß wird die Umsetzung in einem Temperaturbereich von 100°C bis 250°C durchgeführt.

[0040] Erfindungsgemäß liegt die Konzentration des iridium(III)-haltigen Edukts im Bereich von 0.05 bis 1.00 molar.

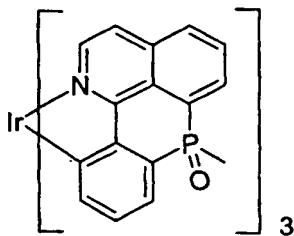
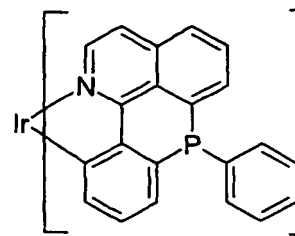
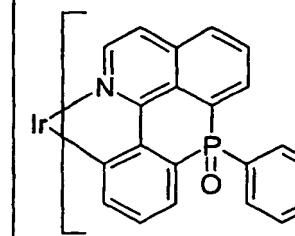
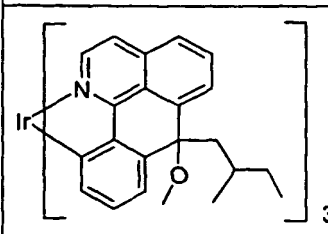
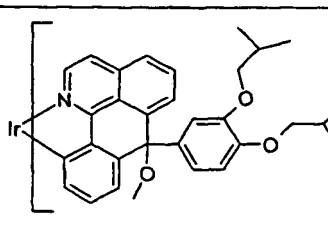
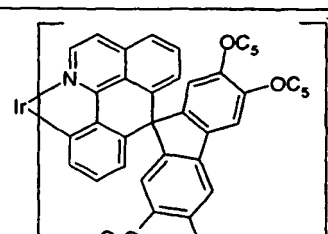
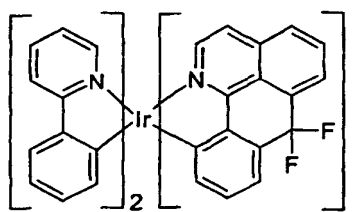
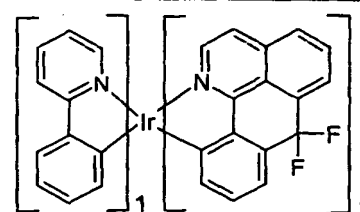
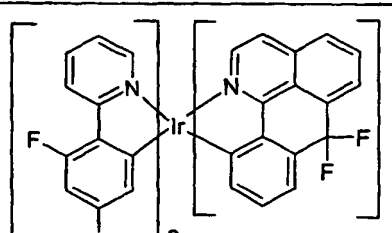
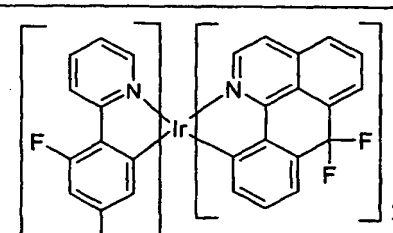
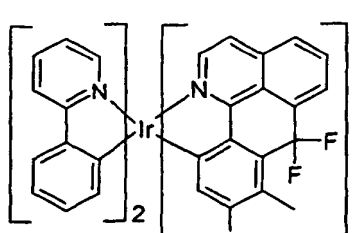
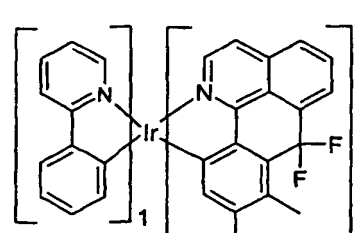
[0041] Das erfindungsgemäße molare Verhältnis des iridium(III)-haltigen Edukts gemäß Formel 3 bis 7 zu den Verbindungen 2 gemäß Schema 4 beträgt 1:2 bis 1: 20, bevorzugt ist ein Verhältnis von 1:4 bis 1:15.

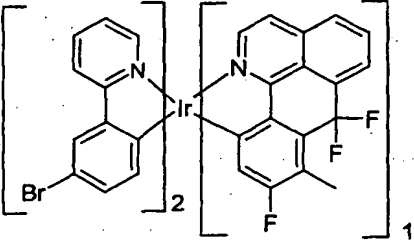
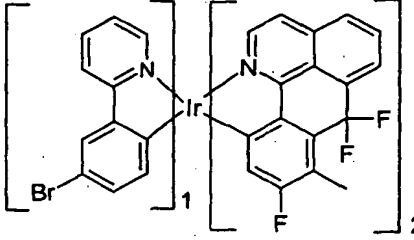
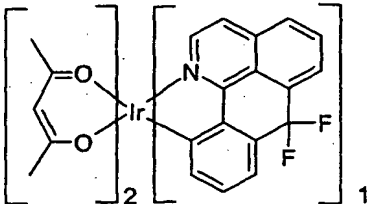
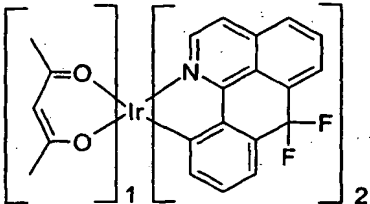
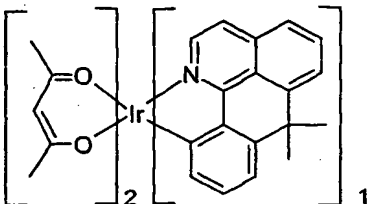
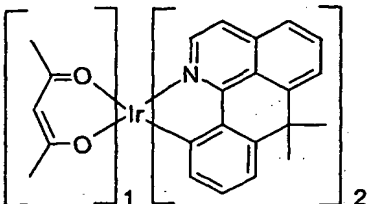
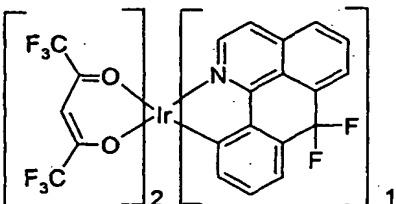
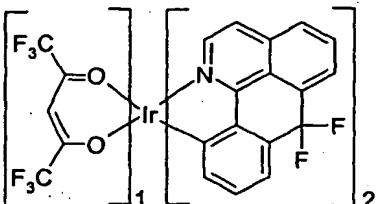
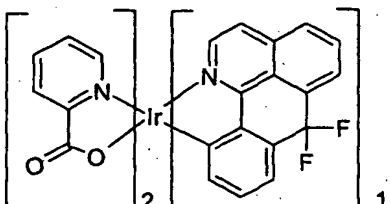
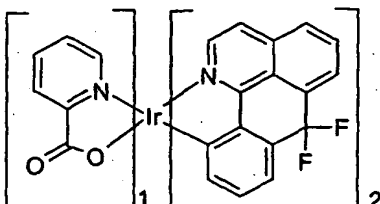
[0042] Erfindungsgemäß wird die Reaktion innerhalb von 20 bis 150 h durchgeführt, bevorzugt im Bereich von 30 bis 120 h. Eine Unterschreitung der genannten Reaktionszeit kann einen unvollständigen Umsatz des eingesetzten Iridium(III)-haltigen Edukts zur Folge haben, was zu Ausbeuteverlusten und zu Verunreinigung des Produkts mit Iridium(III)-haltigen Edukt oder Zwischenstufen führt.

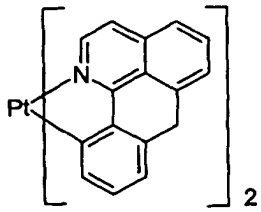
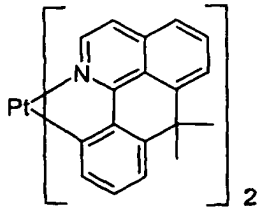
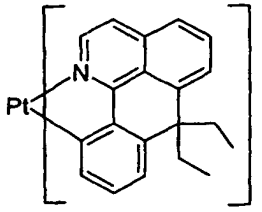
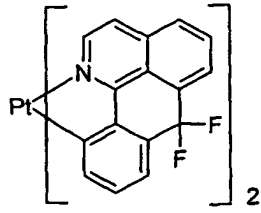
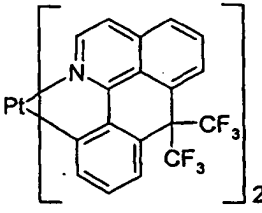
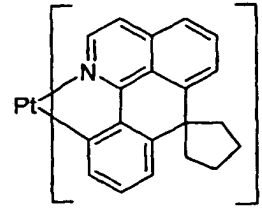
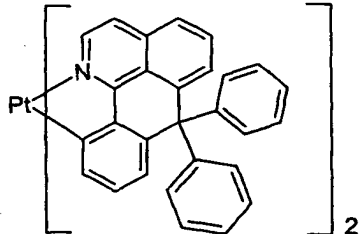
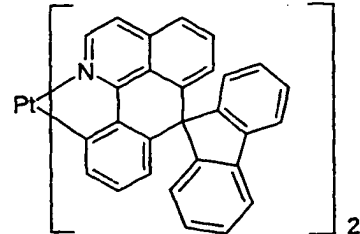
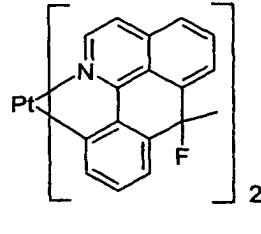
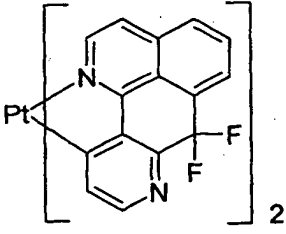
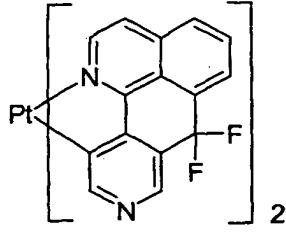
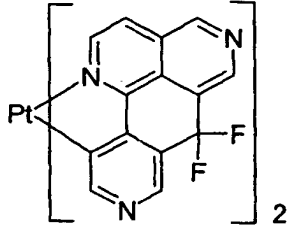
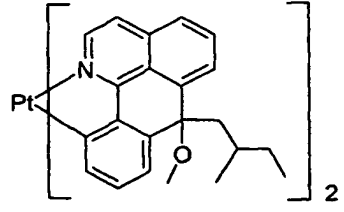
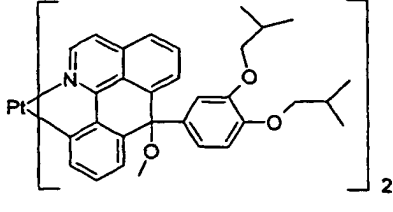
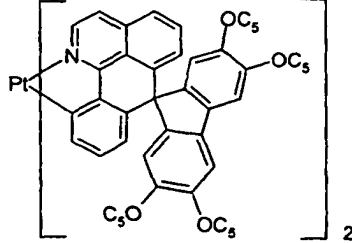
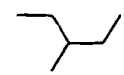
[0043] Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im folgenden dargestellten Beispiele 1 bis 83 für die Verbindungen 1 herstellen.

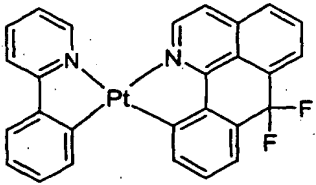
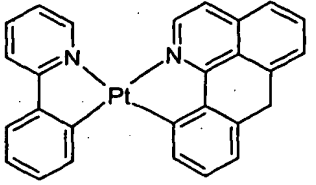
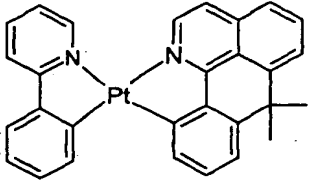
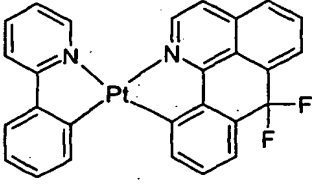
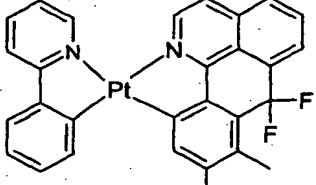
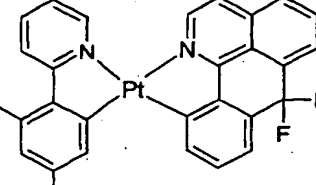
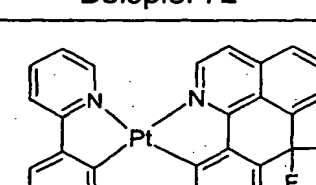
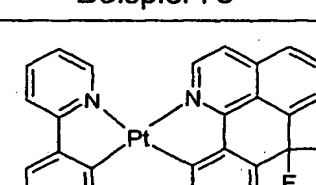
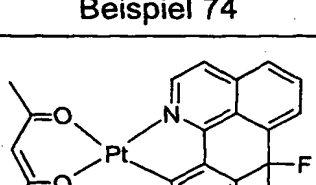
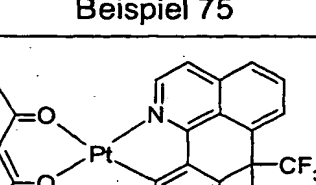
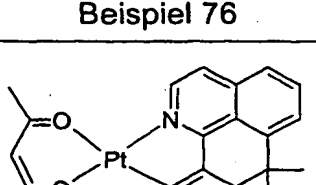
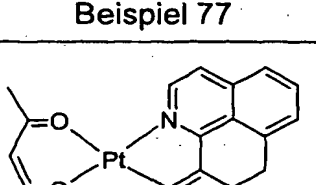
		
Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
		
Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
		
Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
		
Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12
		

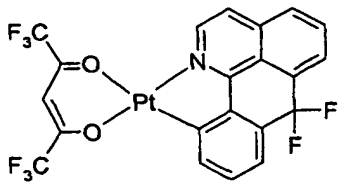
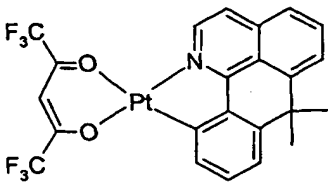
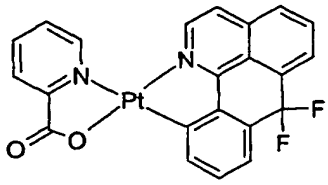
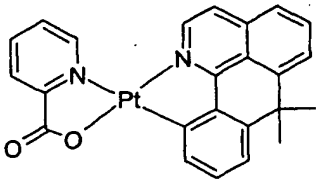
Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15
Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18
Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24
Beispiel 25	Beispiel 26	Beispiel 27
Beispiel 28	Beispiel 29	Beispiel 30

		
Beispiel 31	Beispiel 32	Beispiel 33
		
Beispiel 34	Beispiel 35	Beispiel 36
		
Beispiel 37	Beispiel 37	
		
Beispiel 39	Beispiel 40	
		

Beispiel 41	Beispiel 42
	
Beispiel 43	Beispiel 44
	
Beispiel 45	Beispiel 46
	
Beispiel 47	Beispiel 48
	
Beispiel 49	Beispiel 50
	
Beispiel 51	Beispiel 52

		
Beispiel 53	Beispiel 54	Beispiel 55
		
Beispiel 56	Beispiel 57	Beispiel 58
		
Beispiel 59	Beispiel 60	Beispiel 61
		
Beispiel 62	Beispiel 63	Beispiel 64
		 $C_5 = $ 

Beispiel 65	Beispiel 66	Beispiel 67
		
Beispiel 68	Beispiel 69	
		
Beispiel 70	Beispiel 71	
		
Beispiel 72	Beispiel 73	
		
Beispiel 74	Beispiel 75	
		
Beispiel 76	Beispiel 77	
		

Beispiel 78	Beispiel 79
	
Beispiel 80	Beispiel 81
	
Beispiel 82	Beispiel 83

[0044] Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen finden Verwendung als aktive Komponenten in elektronischen Bauteilen, wie z. B. Organischen Leuchtdioden (OLEDs), Organischen Integrierten Schaltungen (O-ICs), Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), Organischen Solarzellen (O-SCs) oder auch Organischen Laserdioden (O-Laser).

[0045] Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen – z. B. Verbindung gemäß den Beispielen 24, 43, 44, 74 und 75 – können beispielsweise als Co-Monomere und Bausteine zur Erzeugung entsprechender konjugierter, teilkonjugierter oder nicht konjugierter Polymere oder Dendrimere Verwendung finden. Die entsprechende Einpolymerisation in der Hauptkette oder in Seitenketten erfolgt dabei bevorzugt über die Brom-Funktionalität.

[0046] So können sie u. a. in lösliche Polyfluorene (z. B. gemäß EP-A-842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobifluorene (z. B. gemäß EP-A- 707020 oder EP-A-894107), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Polycarbazole (z. B. gemäß DE 10304819.7 oder DE 10328627.6) oder auch Polythiophene (z. B. gemäß EP-A-1028136) einpolymerisiert werden.

[0047] Weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit konjugierte, teilkonjugierte oder nicht konjugierte Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere der Verbindungen 1, wobei das oben definierte R eine Bindung zum konjugierten, teilkonjugierten oder nicht konjugierten Polymer oder Dendrimer darstellt.

[0048] Als konjugierte, teilkonjugierte oder nicht konjugierte Polymere werden Polyfluorene, Poly-spirobifluorene, Poly-para-phenylene, Polycarbazole, Polythiophene oder Polyketone oder auch Copolymeren, die mehrere der hier genannten Einheiten aufweisen, verstanden.

[0049] Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Polyfluorenen um die in EP-A-842208 und WO 00/22026 offenbarten Polyfluorene.

[0050] Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Poly-spirobifluoren um die in EP-A-707020 und EP-A-894107 offenbarten Poly-spirobifluorene.

[0051] Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Poly-para-phenylenen um die in WO 92/18552 offenbarten Poly-para-phenylene.

[0052] Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Polythiophenen um die in EP-A-1028136 offenbarten Polythiophene.

[0053] Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Polycarbazolen um die in den nicht offengelegten Anmeldungen DE 10304819.7 oder DE 10328627.6 offenbarten

Polycarbazole.

[0054] Die oben genannten Polymere, Co-Polymere und Dendrimere zeichnen sich durch ihre gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus.

[0055] Diese Polymere und Dendrimere finden Verwendung als aktive Komponenten in elektronischen Bauteilen, wie z. B. Organischen Leuchtdioden (OLEDs), Organischen Integrierten Schaltungen (O-ICs), Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), Organischen Solarzellen (O-SCs) oder auch Organische Laserdioden (O-Laser).

[0056] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen 1 natürlich auch durch gängige Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden und so zu erweiterten Verbindungen 1 umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylboronsäuren gem. SUZUKI oder mit Aminen gem. HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

[0057] Die, wie oben beschrieben, erweiterten Verbindungen 1 finden Verwendung als aktive Komponenten in elektronischen Bauteilen, wie z. B. Organischen Leuchtdioden (OLEDs), Organischen Integrierten Schaltungen (O-ICs), Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), Organischen Solarzellen (O-SCs) oder auch Organische Laserdioden (O-Laser).

[0058] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist also weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen 1, der erfindungsgemäßen Polymere und Dendrimere und entsprechender erweiterter Verbindungen 1 als aktive Komponente in elektronischen Bauteilen.

[0059] Weiterer Gegenstand der Erfindung sind elektronische Bauteile, enthaltend erfindungsgemäße Verbindungen 1, erfindungsgemäße Polymere und Dendrimere und entsprechende erweiterte Verbindungen 1.

[0060] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Verbindungen herstellen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

Beispiele

1. Synthese von Verbindungen 1 und 2

[0061] Die nachfolgenden Synthesen wurden – sofern nicht anders angegeben – unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH [2-Brombenzoesäurechlorid, Mangandioxid, Magnesium] und von Fluka [Schwefeltetrafluorid] bezogen. 1-Azabenzanthron (7H-Dibenzo[de,h]chinolin-7-on) wurde nach der „Deutschen Reichs Patentschrift Nr.: 614196“ dargestellt.

Beispiel 1: fac-Tris[7,7-difluor-7H-dibenzo[de,h]chinolin-C²,N]iridium(III)

A: 7,7-Difluor-7H-dibenzo[de,h]chinolin

[0062] 23.1 g (100 mmol) 1-Azabenzanthron wurden in einem inertisierten Bombenrohr vorgelegt. Anschließend wurden 22.7 g (210 mmol) Schwefeltetrafluorid einkondensiert. Diese Reaktionsmischung wurde 10 h auf 180 °C erhitzt. Nach Erkalten des Bombenrohrs und Abblasen des überschüssigen Schwefeltetrafluorids wurde der braune Rückstand zweimal aus Dioxan / Ethanol (4 : 1) umkristallisiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit von ca. 99.0 % betrug 18,3 g (72.3 mmol), 72.3 d.Th.

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 8.86 (m, 1H), 8.73 (m, 1H), 8.62 (m, 1H), 8.40 (m, 1H), 8.09 (m, 1H), 7.88 (m, 1H), 7.76 (m, 1H), 7.70 (m, 1H), 7.60 (m, 1H).

B: fac-Tris[7,7-difluor-7H-dibenzo[de,h]chinolin-C²,N]iridium(III)

[0063] Ein Gemisch aus 15.20 g (60 mmol) 7,7-Difluor-7H-dibenzo[de,h]chinolin und 4.90 g (10 mmol) Iridium(III)acetylacetonat suspendiert in 200 ml Ethylenglykol wurde 140 h bei 165 °C gerührt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wurde ein Gemisch aus 160 ml Ethanol und 40 ml 1N HCl zugetropft. Nach 20 min. Rühren wurde der tiefrote, feinkristalline Niederschlag abgesaugt, viermal mit 50 ml eines Gemischs aus Ethanol / 1N HCl (4 : 1), viermal mit 50 ml eines Gemischs aus Ethanol / Wasser (4 : 1) und viermal mit Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Nach Hochvakuumsublimation (p = 10⁻⁵ mbar, T = 385 °C) betrug die

Ausbeute bei einer Reinheit von ca. 99.8 % 7.80 g (8.2 mmol), 82.2 % d.Th.
MS (FAB, m/z): M^+ = 949.7.

Beispiel 2: fac-Tris[7,7-dimethyl-7H-dibenzo[de,h]chinolin- C^2,N]iridium(III)

A: N-Phenylethyl-2-brombenzamid

[0064] Eine Mischung von 62.7 ml (500 mmol) Phenylethylamin, 70.4 ml (506 mmol) Triethylamin und 150 ml Dichlormethan wurde bei 0 °C mit einer Lösung von 109.2 g 2-Brombenzoesäurechlorid in 50 ml Dichlormethan unter gutem Rühren tropfenweise so versetzt, daß die Temperatur 30 °C nicht überstieg. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Der so erhaltene farblose Feststoff wurde abgesaugt, dreimal mit 200 ml Dichlormethan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute bei einer Reinheit von ca. 99.0 % betrug 138.2 g (453 mmol), 90.7 % d.Th.

1H -NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.55 (m, 1H), 7.44 (m, 1H), 7.34-7.28 (m, 3H), 7.28-7.21 (m, 3H), 6.18 (br. t, NH, 1H), 3.73 (dt, NCH_2CH_2 , 2H), 2.95 (t, NCH_2CH_2 , 2H).

B: 1-(2-bromphenyl)-3,4-dihydroisochinolin

[0065] Eine Suspension von 50.0 g (164 mmol) N-Phenylethyl-2-brombenzamid und 27.9 g Phosphorpentoxid in 200 ml Xylol wurde auf 100 °C erhitzt und dann tropfenweise mit 45.6 (492 mmol) Phosphoroxychlorid versetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten auf 80 °C wurde die Reaktionsmischung in 4000 g Eis eingerührt und dann mit NaOH (fest) auf pH = 12 eingestellt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase wurde dreimal mit 300 ml Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit 500 ml Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Abziehen des Lösungsmittels wurde das Produkt als gelbes Öl erhalten. Die Ausbeute bei einer Reinheit von ca. 99.0 % betrug 46.9 g (164 mmol), 99.9 % d.Th.

1H -NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 7.61 (m, 1H), 7.41 (m, 2H), 7.38-7.34 (m, 1H), 7.30-7.24 (m, 2H), 7.19-7.16 (m, 1H), 6.89 (m, 1H), 4.10 (br. m, 1H), 3.73 (br. m, 1H), 2.88 (br. m, 2H).

C: 1-(2-bromphenyl)isochinolin

[0066] Ein Gemisch aus 28.6 g (100 mmol) 1-(2-bromphenyl)-3,4-dihydroisochinolin, 86.9 g (1 mol) Mangandioxid und 200 ml 1,2-Dichlorbenzol wurde 5 h bei 180 °C gerührt. Nach Erkalten wurde die Mischung mit 500 ml Toluol verdünnt und über Kieselgel filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Produkt als gelbes Öl erhalten. Die Ausbeute bei einer Reinheit von ca. 99.0 % betrug 26.0 g (91 mmol), 91.4 % d.Th.

1H -NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 8.63 (m, 1H), 7.86 (m, 1H), 7.73-7.61 (m, 4H), 7.51-7.42 (m, 3H), 7.37-7.33 (m, 1H).

D: 1-(2-(2-Hydroxy-iso-propyl)phenyl)isochinolin

[0067] Eine Grignardverbindung, dargestellt aus 22.7 g (80 mmol) 1-(2-bromphenyl)isochinolin und 2.1 g (85 mmol) Magnesium in 200 ml THF, wurde bei 0 °C tropfenweise mit einem Gemisch aus 8.8 ml (120 mmol) Aceton und 100 ml THF versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurden 800 ml Ethylacetat und 500 ml Wasser zugegeben, die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase wurde noch zweimal mit 200 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Produkt als gelbes Öl erhalten. Die Ausbeute bei einer Reinheit von ca. 99.0 % betrug 19.2 g (73 mmol), 91.2 % d.Th.

1H -NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 8.66 (m, 1H), 7.74 (m, 1H), 7.70-7.59 (m, 4H), 7.50-7.43 (m, 3H), 7.34-7.30 (m, 1H), 4.87 (br. s, 1H, OH), 2.15 (s, 6H, CH_3).

E: 7,7-Dimethyl-7H-dibenzo[de,h]chinolin

[0068] Eine Lösung von 13.2 g (50 mmol) 1-(2-(2-Hydroxy-iso-propyl)phenyl)isochinolin in 250 ml Essigsäure wurde mit 50 ml konz. Schwefelsäure versetzt und anschließend 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde die Reaktionsmischung auf 1000 g Eis gegossen, mit 5 N Natronlauge auf pH = 10 eingestellt und dreimal mit 300 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Toluol/Ethanol (5 : 1) wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten. Die Ausbeute bei einer Reinheit von ca. 99.0 % betrug 8.4 g (34 mmol), 68.4 % d.Th.

1H NMR ($CDCl_3$): [ppm] = 8.41 (m, 1H), 7.94 (m, 1H), 7.77-7.69 (m, 3H), 7.61 (m, 1H), 7.45-7.40 (m, 3H),

7.27-7.21 (m, 1H), 2.65 (s, 6H, CH₃).

F: fac-Tris[7,7-dimethyl-7H-dibenzo[de,h]chinolin-C²,N]iridium(III)

[0069] Ein Gemisch aus 14.72 g (60 mmol) 7,7-Dimethyl-7H-dibenzo[de,h]chinolin und 4.90 g (10 mmol) Iridium(III)acetylacetonat suspendiert in 200 ml Ethylenglykol wurde 140 h bei 165 °C gerührt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wurde ein Gemisch aus 160 ml Ethanol und 40 ml 1N HCl zugetropft. Nach 20 min. Rühren wurde der tiefrote, feinkristalline Niederschlag abgesaugt, viermal mit 50 ml eines Gemischs aus Ethanol / 1N HCl (4 : 1), viermal mit 50 ml eines Gemischs aus Ethanol / Wasser (4 : 1) und viermal mit Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Nach Hochvakuumsublimation (p = 10⁻⁵ mbar, T = 385 °C) betrug die Ausbeute bei einer Reinheit von ca. 99.8 % 7.97 g (8.6 mmol), 86.1 d.Th.
MS (FAB, m/z): M⁺ = 925.9.

Vergleichsbeispiel: Synthese von Ir(piq)₃

[0070] Die Synthese von Ir(piq)₃ erfolgte nach US 2003/0068526. 2 g des dort beschriebenen Rohprodukt wurden im Hochvakuum (p = 10⁻⁷ mbar, T = 385 °C) sublimiert, wobei 607 mg einer iridiumhaltigen Asche, neben 1.38 g Sublimat, entsprechend Ir(piq)₃ mit einer Reinheit von 99.7 % nach HPLC erhalten, wurde.

2. Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, die erfindungsgemäße Verbindungen 1 enthalten.

[0071] Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können, wie beispielsweise in der Patentanmeldung DE10330761.3 beschrieben wurde, dargestellt werden.

Beispiele:

[0072] In diesem Beispiel werden die Ergebnisse zweier verschiedener OLEDs gegenübergestellt. Der grundlegende Aufbau, wie die verwendeten Materialien, Dotierungsgrad und ihre Schichtdicken, war für die beiden Beispielexperimente zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Es wurde ausschließlich der Dotand in der Emitterschicht variiert.

[0073] Das erste Beispiel beschreibt einen Vergleichsstandard nach dem Stand der Technik, bei dem die Emitterschicht aus dem Wirtsmaterial CBP und dem Gastmaterial Ir(piq)₃ besteht. Desweiteren wird eine OLED mit einer Emitterschicht bestehend aus dem Wirtsmaterial CBP und dem Gastmaterial fac-Tris[7,7-difluor-7H-dibenzo[de,h]chinolin-C²,N]iridium(III) (synthetisiert nach Beispiel 1) beschrieben.

[0074] Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren, wurden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT	60 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von HC Starck; Poly-[3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen])(HIL)
NaphDATA	20 nm (aufgedampft; NaphDATA bezogen von SynTec; 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl)N-phenyl-amino)-triphenylamin, (HTL)
S-TAD	20 nm (aufgedampft; S-TAD hergestellt nach WO99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spirobifluoren), (HTL)
Emitter-Schicht: CPB	(EML) 20 nm (aufgedampft; CPB bezogen von ALDRICH und weiter gereinigt, schließlich noch zweimal sublimiert; 4,4'-Bis-(N-carbazolyl)biphenyl)
fac-Tris[7,7-difluor-7H-dibenzo[de,h] chinolin-C ² ,N]iridium(III) ODER: Ir(piq) ₃ BCP	(aufgedampft; synthetisiert nach Beispiel 1) 10 nm (aufgedampft; BCP bezogen von ABCR, verwendet wie erhalten; 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin), (HBL)
AlQ ₃	10 nm (aufgedampft; AlQ ₃ bezogen von SynTec; Tris(chinoxalinato)aluminim(III)), (ETL)
Ba-Al	3 nm Ba, darauf 150 nm Al.

[0075] Diese nicht optimierten OLEDs wurden standardmäßig charakterisiert; hierfür wurden die Elektralumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A) in Abhängigkeit von der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt.

Anwendungsbeispiel 1:

Elektrolumineszenzspektren:

[0076] Die OLEDs, sowohl das Vergleichsbeispiel, OLED mit Ir(piq)₃, als auch die OLED mit fac-Tris[7,7-difluor-7H-dibenzo[de,h]chinolin-C²,N]iridium(III) (synthetisiert nach Beispiel 1) als Dotand zeigen eine rote Emission mit vergleichbaren Farbkoordinaten.

Effizienz als Funktion der Helligkeit:

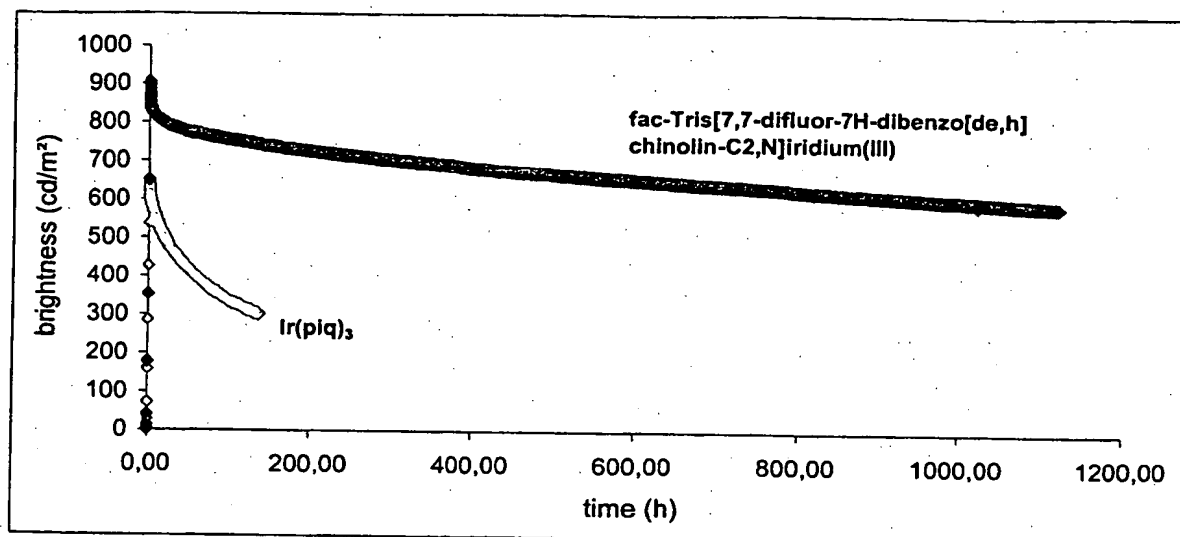
[0077] Für OLEDs hergestellt mit dem Dotanden Ir(piq)₃ erhält man – unter den oben beschriebenen Bedingungen – typischerweise eine maximale Effizienz von etwa 6.5 cd/A und für die Referenzleuchtdichte von 100 cd/m² werden 6.2 V benötigt. Im Gegensatz dazu zeigen OLEDs hergestellt mit dem Dotanden fac-Tris[7,7-difluor-7H-dibenzo[de,h]chinolin-C²,N]iridium(III) (synthetisiert nach Beispiel 1) eine maximale Effizienz von 8.7 cd/A, wobei die benötigte Spannung für die Referenzleuchtdichte von 100 cd/m² sogar auf 5.4 V sinkt.

Lebensdauervergleich:

[0078] Die beiden Lebensdauerkurven (s. Fig. 1) wurden zur besseren Vergleichbarkeit in derselben Abbildung dargestellt. Die Abbildung zeigt den Verlauf der Helligkeit, gemessen in cd/m², mit der Zeit. Die Messung erfolgte bei konstanter Stromdichte von 10 mA/cm². Als Lebensdauer bezeichnet man die Zeit, nach der 50% der Anfangsleuchtdichte erreicht werden.

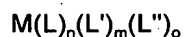
[0079] Man erhält bei den gezeigten Helligkeiten für den Dotanden Ir(piq)₃ eine Lebensdauer von ca. 130 Stunden bei einer Anfangshelligkeit von ca. 650 cd/m². Für den Dotanden fac-Tris[7,7-difluor-7H-dibenzo[de,h]chinolin-C²,N]iridium(III) (synthetisiert nach Beispiel 1) erhält man bei derselben Stromdichte eine Anfangshelligkeit von ca. 900 cd/m² und eine Lebensdauer größer 10.000 h Stunden, was einer Steigerung der Lebensdauer um einen Faktor von wenigstens 75 gegenüber den OLEDs mit Ir(piq)₃ als Dotanden entspricht.

[0080] Fig. 1: Lebensdauervergleich von Devicen hergestellt mit dem erfindungsgemäßen Dotanden fac-Tris[7,7-difluor-7H-dibenzo[de,h]chinolin-C²,N]iridium(III) und dem Vergleichsbeispiel Ir(piq)₃

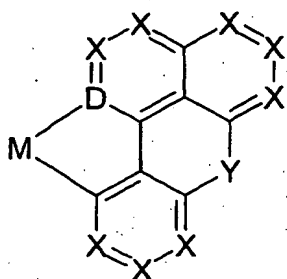


Patentansprüche

1. Verbindungen 1 der Formel

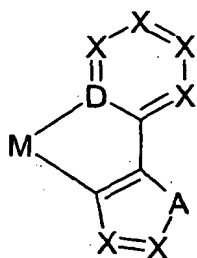


enthaltend mindestens eine Teilstruktur $M(L)_n$ der Formel 1, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten,



Formel 1

und gegebenenfalls enthaltend eine Teilstruktur $M(L')_m$ der Formel 2, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten,



Formel 2

und wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Au;

D ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, P;

X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, N, P;

A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $-CR=CR-$, $-N=CR-$, $-P=CR-$, $-N=N-$, $-P=N-$, NR, PR, O, S, Se;

Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten BR^1 , CR_2 , $C=O$, $C=NR^1$, SiR^1_2 , NR^1 , PR^1 , AsR^1 , SbR^1 , BiR^1 ,

$P(Z)R^1$, $As(Z)R^1$, $Bi(Z)R^1$, Z, SO, SeO, TeO, SO_2 , SeO_2 , TeO_2 ;

Z O, S, Se;

L" ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einem monoanionischen, zweizähnigen Liganden;

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, OH, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -HC=CH-, -C≡C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, -O-, -S-, -NR¹-, -(C=O)-, -(C=NR¹)-, -P=O(R¹)- oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Hetaryloxygruppe mit 1 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

n ist 1, 2 oder 3;

m ist 0, 1 oder 2;

o ist 0, 1 oder 2;

n + m + o ist 2 oder 3.

2. Verbindungen 1 gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol M = Rh, Ir, Pd, Pt bedeutet.

3. Verbindungen 1 gemäß Anspruch 1 und / oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol M = Ir oder Pt bedeutet.

4. Verbindungen 1 gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol n = 2 oder 3 bedeutet.

5. Verbindungen 1 gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol D = N bedeutet.

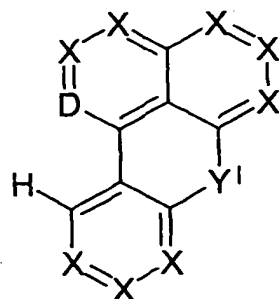
6. Verbindungen 1 gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol X = CR bedeutet.

7. Verbindungen 1 gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß für R gilt:

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können.

8. Verbindungen 1 gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Y ein Spiro-C-Atom bedeutet.

9. Verbindungen 2 der Formel



Verbindungen 2

und wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

D ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, P;

X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, N, P;

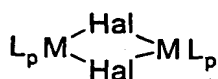
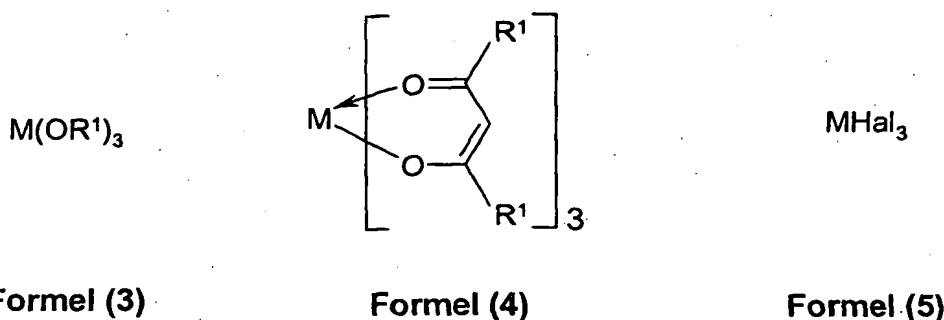
Y' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten BR¹, CR₂, C=NR¹, SiR¹₂, PR¹, AsR¹, SbR¹, BiR¹, P(Z)R¹, As(Z)R¹, Bi(Z)R¹, Se, SO, SeO, TeO, SO₂, SeO₂, TeO₂;

Z O, S, Se;

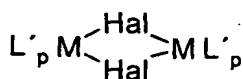
R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, OH, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -HC=CH-, -C≡C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, -O-, -S-, -NR¹-, -(C=O)-, -(C=NR¹)-, -P=O(R¹)- oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Hetaryloxygruppe mit 1 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen.

10. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen 1 gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 durch Umsetzung der Verbindungen 2 gemäß Anspruch 9 mit Metallalkoholaten der Formel (3), mit Metallketonaten der Formel (4) oder ein- oder mehrkernigen Metallhalogeniden der Formel (5), (6) und (7),



Formel (6)



Formel (7)

wobei die Symbole M und R¹ die unter Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, p = 1 oder 2 ist und Hal = F, Cl, Br, I ist.

11. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, daß, ihre Reinheit (mittels ¹H-NMR und/oder HPLC bestimmt) mehr als 99% beträgt.

12. Konjugierte, teilkonjugierte oder nicht konjugierte Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere der Verbindungen 1 gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.

13. Konjugierte, teilkonjugierte oder nicht konjugierte Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere der Verbindungen 1 gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei das in Anspruch 1 definierte R eine Bindung zum konjugierten, teilkonjugierten oder nicht konjugierten Polymer oder Dendrimer darstellt.

14. Polymere gemäß Anspruch 12 und / oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe Polyfluorene, Poly-spirobifluorene, Poly-para-phenylene, Poly-carbazole, Poly-vinylcarbazole, Polythiophene, Polyketone oder auch aus Copolymeren, die mehrere der hier genannten Einheiten aufweisen, ausgewählt ist.

15. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer oder Dendrimer in organischen Lösemitteln löslich ist.

16. Elektronisches Bauteil enthaltend mindestens ein Polymer oder Dendrimer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 14.

17. Elektronisches Bauteil enthaltend mindestens eine Verbindung 1 gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, oder eine erweiterte Verbindung 1.

18. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Organische Leuchtdiode (OLEDs), Organische Integrierte Schaltungen (O-ICs), Organischen Feld-Effekt-Transistor (OFETs), Organischen Dünnschichttransistor (OTFTs), Organische Solarzelle (O-SCs) oder auch Organische Laserdioden (O-Laser) handelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen